

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 54-021956

(43)Date of publication of application : 19.02.1979

(51)Int.Cl.

B01D 53/34
B01J 23/10
B01J 23/22
B01J 23/24
B01J 23/70

(21)Application number : 52-086049

(71)Applicant : HITACHI LTD
BABCOCK HITACHI KK

(22)Date of filing : 20.07.1977

(72)Inventor : MATSUDA SHINPEI
KATO AKIRA
UNO SHIGEO
SAKUTA YOICHI
NAKAJIMA FUMITO

(54) METHOD OF REMOVING NITROGEN OXIDES CONTAINED IN EXHAUST GAS

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide a method capable of efficiently removing NO_x contained in exhaust gas, by making concentration of NO and that of NO₂ in the exhaust gas substantially equal with oxidation of NO, then adding a predetermined amount of NH₃ in the exhaust gas, and contacting the same with titanium oxide type catalyst.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

による酸化チタンを主成分として鉄(特公昭5

-69554号公報参照)、鋼、ニッケル、コバ

ム(特公昭5-6-1-151号公報参照)、セ

ニア(以下NO₂といふ)を除去する方法の一つとして、アンモニア(以下NH₃)を還元剤として触媒O

存下にこれを銀素と水に分解する方法がある。

NOのNH₃による還元反応は、次式

で表わされる反応により進行すると考えられて

いたが、最近になり、銀素の存在下においては

次式



の反応により進行することが本発明者等により

確認されている(特開昭5-1-56204号公

報参照)。ところで、反応剤を促進するための

触媒としては、多數の触媒が提案されており、

例えば、パナジウムを含有する銀合金化合物(特

開昭49-122475号公報参照)、酸化ス

ズベリフテン、タンダヌサン、パナジウムを

添加した触媒(特開昭50-71544号公報

参照)等が用いられる。NO₂の還元反応は、銀素化合物によつて銀素がNOとNO₂と反応する[参

特許出願公開

昭54—21956

公開特許公報

特許記号

日本分類

内整理番号

発明の数

審査請求

(金 6 頁)

式会社日立製作所日立研究所内
発明者 作田研一日立市幸町3丁目1番1号 株
式会社日立製作所日立研究所内
中島史登

同 始者 松田臣平

日立市幸町3丁目1番1号 株
式会社日立製作所日立研究所内
加藤明同 始者 日立市幸町3丁目1番1号 株
式会社日立製作所日立研究所内
宇野茂男同 代理人 中本宏
日立市幸町3丁目1番1号 株
最終頁に統一

ガス中の銀素化合物の除去方法

発明

著者

田原一

同

日立市幸町3丁目1番1号 株
式会社日立製作所日立研究所内
中島史登

同

日立市幸町3丁目1番1号 株
式会社日立製作所日立研究所内
加藤明

同

日立市幸町3丁目1番1号 株
式会社日立製作所日立研究所内
宇野茂男

同

日立市幸町3丁目1番1号 株

最終頁に統一

による酸化チタンを主成分として鉄(特公昭5

-69554号公報参照)、鋼、ニッケル、コバ

ム(特公昭5-6-1-151号公報参照)、セ

ニア(以下NO₂といふ)を除去する方法の一つとして、アンモニア(以下NH₃)を還元剤として触媒O

存下にこれを銀素と水に分解する方法がある。

NOのNH₃による還元反応は、次式

で表わされる反応により進行すると考えられて

いたが、最近になり、銀素の存在下においては

次式



の反応により進行することが本発明者等により

確認されている(特開昭5-1-56204号公

報参照)。ところで、反応剤を促進するための

触媒としては、多數の触媒が提案されており、

例えば、パナジウムを含有する銀合金化合物(特

開昭49-122475号公報参照)、酸化ス

ズベリフテン、タンダヌサン、パナジウムを

添加した触媒(特開昭50-71544号公報

参照)等が用いられる。NO₂の還元反応は、銀素化合物によつて銀素がNOとNO₂と反応する[参

(4) 一酸化銀素を酸化して二酸化銀素にするため、銀ガスを銀素化合物の除去方法

本発明者は、上記銀化チタン系触媒をはじめとして各種の触媒を使用した場合におけるNO

とNO₂の反応以外に、二酸化銀素(以下NO₃といふ)とNO₂の合計量とNO₃の反応比率は必ず比較してあることわかる。アラウラ、NO₃が生成されるとNO₃とNO₂の反応は次のように進行し、

反応の速度は前記反応の反応の速度

比較して約2倍大きい。反応(4)又は反

応(5)の反応速度は非常に遅く、反応の

初期よりつづいて大きくなるが、終局的には

NO₃とNO₂を含むNO₃とNO₂の混合

ガスに反応速度を検討すると、反応(4)

と反応(5)の反応速度は非常に遅く、反応の

初期よりつづいて大きくなるが、終局的には

NO₃とNO₂を含むNO₃とNO₂の混合

ガスに反応速度を検討すると、反応(4)

特別企劃 356 (3)

いられる触媒としては白金属系、パナジウム、鉄、銅、モリブデン、チタンステン、クロム等の酸化物あるいはそれらの混合化合物が知られている。これらの金属化物を触媒は、通常アルミニウム、シリカーアルミニウム等の固体に担持した形で用いられる。しかしながら本実験に使用される複元触媒としては、酸化チタンを主成分とする、灰、粉、粉、ニクタル、コバルト、モリブデンチタンステン、パナジウム、クロム、セリウムよりなる粉から組はれた少くとも1kg以上の量を量で対して0.1~2.0モル倍、好ましくは0.1~1.2モル倍が適当である。添加する水素量を水素ガス ($= H_2 + H_2O$) の量に対して1.1±0.2モル倍と定めることにより、効率された供ガス中に含まれる未反応の H_2O を除去することができる。

$SO + H_2O + \frac{1}{2} O_2 = H_2 + \frac{1}{2} SO_2 + O_2 \dots \dots \dots (6)$

H_2O と O_2 を何等しい量で合用する際がアルミニウム触媒の反応は、前記(6)式に示すように進行するので、酰加する H_2O の量は SO と O_2 の合計量と等しくして0.1~2.0モル倍、好ましくは0.1~1.2モル倍が適当である。添加する水素量を水素ガス ($= H_2 + H_2O$) の量に対して1.1±0.2モル倍と定めることにより、効率された供ガス中に含まれる未反応の H_2O を除去することができる。

ゆえに触媒は、又その反応性に対する活性も高湯アルミニウム触媒に比して高い。供ガスが過酸化物を含まないかはほとんど含まれない場合には、酸化チタン-アンソラジン（特開

の反応が容器に適いことが明らかである。

実験例 2

オゾン発生器により発生させたものを反応管の入口で供ガス中に添加して反応を行なつた。下記出處の供ガス、参考例で示した供試 A・B、D・Eを用い、反応温度 150°C、200°C、300°C にて実験例 1 と同様に窒素酸化物の除去率を求めた。その結果を第 2 段に示す。

供ガス A

| 反応温度 (°C) | NO (ppm) | NO _x (ppm) | O ₃ (ppm) | NO _x 脱離 (%) | NO _x 削減 (%) |
|-----------|----------|-----------------------|----------------------|------------------------|------------------------|
| 150 | 200 | 300 | 500 | 150 | 100 |
| 200 | 150 | 200 | 300 | 150 | 100 |
| 300 | 100 | 150 | 200 | 100 | 100 |

第 2 段から、O₃ による NO の脱離と NO_x による NO_x の量を同一反応管内で行なつた場合、得られた脱硝効率が得られることがわかる。

実験例 3

NO の脱離による脱化と (NO + NO_x) の脱離による脱元の両反応を 2 段階で行なつて脱硝率を

最大化する方法により測定した。供ガスは実験例 1 と同様の方法により測定した。供ガスは下記組成のものを用いた。

供ガス D

| NO (ppm) | NO _x (ppm) | O ₃ (ppm) | NO _x (ppm) | NO _x 削減 (%) |
|----------|-----------------------|----------------------|-----------------------|------------------------|
| 500 | 500 | 500 | 500 | 100 |

第 4 段に示されるように、本実験例でより、窒素酸化物を含んだ供ガスに本発明を適用した場合にあっても、窒素酸化物による脱離はなく良好な脱硝率が得られることがわかる。

以上述べたように、本発明によれば、供ガス中の NO を還元して NO_x として、NO と NO_x の濃度がほぼ等しい状態で供ガス中に窒素酸化物 1 % が付加した場合で NO_x を底出しし、これに対して 20 モルの割合で O₃ を底出しし、100~150°C の温度でテフロン系燃焼装置を用いて脱硝率を測定することにより、少なくとも 90% 以上をさせることにより、少なくとも 90% 以上の脱硝率(又は脱硝率の過剰により 10% 以上の脱硝率)又は

第 2 段

反応管 (S)

| 反応温度 (°C) | NO (ppm) | NO _x (ppm) | O ₃ (ppm) | NO _x 脱離 (%) | NO _x 削減 (%) |
|-----------|----------|-----------------------|----------------------|------------------------|------------------------|
| 150 | 200 | 300 | 500 | 150 | 100 |
| 200 | 150 | 200 | 300 | 150 | 100 |
| 300 | 100 | 150 | 200 | 100 | 100 |

第 2 段から、O₃ による NO の脱離と NO_x による NO_x の量を同一反応管内で行なつた場合、得られた脱硝効率が得られることがわかる。

実験例 4

窒素酸化物を含む下記組成の供ガスを用いて脱硝試験を行なつた。反応は、空気流量 30000 h⁻¹、反応温度 550°C で 100 時間の連続試験を行なつた。結果を第 4 段に示す。

供ガス D を約 0.5 脱硝率に空気流量 20000 ~ 50000 h⁻¹ で通し、次いで NO_x の所定量を添加した後、窒素酸化物脱元燃焼層に空気流量 20000 h⁻¹ で流通した。反応温度は、NO_x 化 300°C、窒素酸化物脱元 200°C とした。

得られた結果を第 4 段に示す。

第 4 段

反応管 (S)

| NO 脱離 (%) | NO (ppm) | NO _x (ppm) | NO _x 削減 (%) | NO _x 削減 (%) |
|-----------|----------|-----------------------|------------------------|------------------------|
| 100 | 100 | 5 | 95 | 95 |
| 120 | 100 | 5 | 94 | 94 |
| 220 | 100 | 5 | 94 | 94 |
| 500 | 100 | 5 | 94 | 94 |

第 1 頁の続き
川山 朝人 パブコック日立株式会社
東京都千代田区大手町二丁目 6
番 2 号